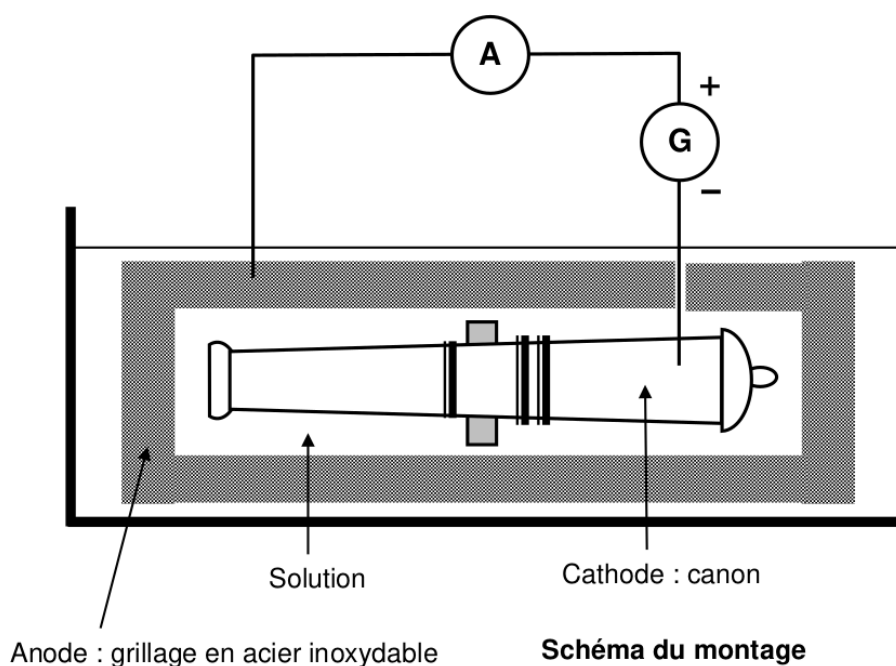


## 1. Session 2012 – Asie

Lors de leur visite au laboratoire, on explique à nos deux élèves qu'après des siècles d'immersion, les objets se recouvrent de concrétions marines protectrices, que l'on appelle « gangue ». Le laboratoire est justement en train de traiter des canons. Pour enlever cette gangue, on réalise une électrolyse. On plonge le canon qui sert de cathode dans un grand bain d'eau. On observe alors à sa surface un dégagement de dihydrogène qui comprime la gangue, la rendant pâteuse et fragile.

L'opération dure 700 h avec un courant électrique constant de 7,50 A.



## 1. Dégangage et électrolyse de l'eau

1.1. La réaction se produisant à la surface du canon est-elle une oxydation ou une réduction ? Justifier.

1.2. Écrire l'équation de la réaction ayant lieu à l'anode sachant que le couple intervenant est  $\text{Cl}_{2(\text{g})} / \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ .

1.3. La réaction ayant lieu à la cathode est :  $2 \text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^{-} = \text{H}_{2(\text{g})}$

1.3.1. En vous aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, établir une relation entre la quantité de matière  $n(\text{H}_2)$  de dihydrogène dégagé et la quantité d'électrons échangés  $n(\text{e}^{-})$ .

1.3.2. Quelle relation existe-t-il entre la valeur absolue de la charge électrique totale  $Q$ , l'intensité du courant  $I$  et la durée de l'électrolyse  $\Delta t$  ?

1.3.3. Quelle relation existe-t-il entre la valeur absolue de la charge électrique totale  $Q$ ,  $n(\text{e}^{-})$ ,  $N_A$  et  $e$  ?

1.3.4. En déduire une relation entre  $n(\text{H}_2)$ ,  $I$ ,  $\Delta t$ ,  $N_A$  et  $e$ .

1.3.5. Calculer la quantité de matière  $n(\text{H}_2)$  produite durant le dégangage.

1.3.6. À quel volume de  $\text{H}_{2(\text{g})}$  cette quantité de matière correspond-elle ?

**Données :**  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;  $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$  ; le volume molaire est de  $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans les conditions de l'électrolyse.

## 2. Session 2006 – Polynésie – Purification du cuivre

Le cuivre utilisé pour la fabrication des conducteurs électriques doit être pur à 99,99%.

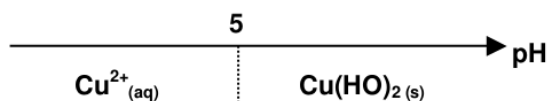
La purification des métaux par électrolyse est possible grâce à l'emploi d'une anode soluble :

- le métal impur (minerai de cuivre contenant 98 à 99,5% de cuivre) constitue l'anode. Ce métal subit une oxydation et passe à l'état d'ions en solution. Les impuretés libérées tombent au fond de l'électrolyseur ou restent en suspension dans la solution électrolytique.
- A la cathode, les ions cuivre II ( $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ) en solution subissent une réduction, le métal très pur se dépose.
- La solution électrolytique contient des ions cuivre II ( $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ), des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$  et de l'acide sulfurique.

### PREMIERE PARTIE :

Le schéma, qui se trouve en **annexe à rendre avec la copie**, illustre le montage d'une telle électrolyse.

1. Compléter le schéma en indiquant sur le schéma :
  - le sens du courant électrique :  $I$
  - le sens de déplacement des électrons :  $e^-$
  - le sens de déplacement des ions positifs (cations)
  - le sens de déplacement des ions négatifs (anions)
  - l'anode
  - la cathode.
2. La transformation qui se produit lors d'une électrolyse est-elle une réaction d'oxydoréduction spontanée ou forcée ? Justifier la réponse.
3. Écrire les équations des transformations qui se déroulent aux électrodes.
4. En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se déroule dans l'électrolyseur.
5. Pourquoi qualifie-t-on cette électrolyse d'électrolyse à « anode soluble » ?
6. La concentration en ion cuivre II de la solution électrolytique varie-t-elle au cours de l'électrolyse ? Justifier.
7. En fonction du pH de la solution dans laquelle il se trouve, l'élément cuivre en solution peut exister sous deux formes :  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  ou  $\text{Cu}(\text{OH})_2_{(\text{s})}$ . On donne ci-dessous le diagramme de prédominance de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ .



Expliquer qualitativement pourquoi on ajoute de l'acide sulfurique dans la solution électrolytique.

### DEUXIEME PARTIE :

A l'aide du montage décrit dans la première partie, on désire déposer par électrolyse une couche de cuivre sur une plaque d'acier, afin d'améliorer le contact électrique d'un interrupteur incorporé dans un circuit électrique. Dans l'industrie, pour des raisons d'efficacité, on dépose sur la plaque d'acier à traiter, une fine couche de nickel qui permet une meilleure adhérence du cuivre. On ne tiendra pas compte de cette opération dans l'exercice.

Le dispositif est monté de telle façon qu'une seule face de la plaque d'acier puisse être recouverte de cuivre.

Lors de l'électrolyse d'une durée  $\Delta t = 30,0 \text{ min}$ , l'intensité du courant est constante et vaut  $I = 4,00 \cdot 10^2 \text{ mA}$ .

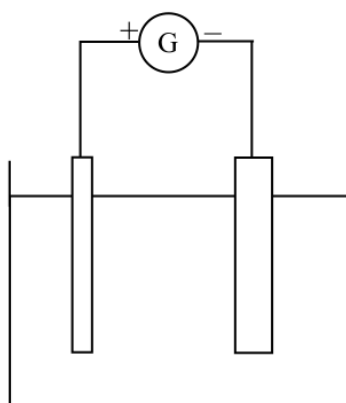
### Données :

- $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;
- Charge élémentaire :  $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$ .

1. La plaque d'acier doit-elle jouer le rôle de l'anode ou de la cathode ?
2. Exprimer la quantité d'électricité  $Q$  qui a traversé le circuit pendant l'électrolyse en fonction de  $I$  et  $\Delta t$ .
3. Exprimer  $Q$  en fonction de  $n_e$  (quantité de matière d'électrons transférée au cours de l'électrolyse),  $N_A$  et  $e$ .
4. Exprimer  $n_e$  en fonction de  $n_{Cu}$  (quantité de matière de cuivre formée).
5. Dédurre des questions précédentes l'expression littérale de  $n_{Cu}$  puis de  $m_{Cu}$ , masse de cuivre qui s'est déposée sur la plaque. Calculer cette masse.
6. On observe en réalité lors de l'électrolyse une variation de la masse de la lame de cuivre  $|\Delta m| = 2,41 \times 10^{-1}$  g. Proposer une explication.

## ANNEXE

### Première partie : question 1



### 3. Session 2003 – La Réunion

*Certains métaux sont préparés par électrolyse d'une solution aqueuse les contenant à l'état de cations. Plus de 50% de la production mondiale de zinc sont obtenus par électrolyse d'une solution de sulfate de zinc acidifiée à l'acide sulfurique.*

*Les ions sulfate ne participent pas aux réactions électrochimiques. On observe un dépôt métallique sur l'une des électrodes et un dégagement gazeux sur l'autre.*

#### A - Étude de la transformation.

1. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire sur chaque électrode sachant que c'est le solvant qui est oxydé en dioxygène ?

On donne les couples oxydant / réducteur :  $Zn^{2+}_{(aq)} / Zn_{(s)}$  ;  $H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$  ;  $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$

2. Schématiser l'électrolyseur, en précisant le nom de chaque électrode, leur polarité et le sens de déplacement des espèces chargées.

3. En justifiant le choix des couples, vérifier que l'équation de la réaction globale de cette électrolyse

est : 
$$Zn^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = Zn_{(s)} + \frac{1}{2} O_2 (g) + 2 H^+_{(aq)}$$

4. S'agit-il d'une transformation spontanée ou forcée ? Pourquoi ?

Quelle vérification théorique proposeriez-vous ?

5. Établir le tableau d'avancement correspondant à la réaction d'électrolyse.

## B - Exploitations

L'électrolyse a lieu sous 3,5 V. L'intensité du courant peut atteindre 80 kA. Après 48 h de fonctionnement, le dépôt de zinc est suffisamment épais. Il est alors séparé de l'électrode, fondu et coulé en lingots.

1. Quelle est la relation entre l'avancement  $x$  de la réaction et la quantité d'électricité  $Q$  transportée dans cet électrolyseur ?
2. Quelle est l'ordre de grandeur de la masse de zinc produite par une cellule en 2 jours ? (On pourra utiliser des résultats de calcul donnés à la fin du sujet)
3. En fait, on obtient une quantité de zinc inférieure à celle attendue. Pourquoi ?
4. A l'autre électrode on récupère le dioxygène. Le rendement de la réaction qui le produit est de 80% et le volume molaire de  $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans les conditions expérimentales. Donner la relation entre l'avancement  $x$  et le volume  $v$  de dioxygène récupéré. Quel est l'ordre de grandeur de  $v$  ?

Données

masse molaire Zn :  $65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

masse volumique Zn :  $7,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

1 Faraday :  $9,65\cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

## 4. Session 2007 – Amérique du Sud

---

**Données** : masse molaire atomique du cuivre :  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; faraday : 1 faraday =  $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; charge électrique élémentaire :  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$  ; constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .  
On considérera que  $8,3 \times 10^{-26} \approx 0$ .

### 1. Réaction entre le cuivre métal et le dibrome en solution aqueuse.

Dans un becher, on verse 100 mL de solution aqueuse jaune de dibrome ( $\text{Br}_2(\text{aq})$ ) telle que  $[\text{Br}_2] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et on y ajoute, sans variation de volume, de la poudre de cuivre en excès. On place sous agitation. Après filtration, on observe la disparition de la coloration jaune et on obtient un filtrat de couleur bleue. L'équation de l'équation associée à la transformation est :  $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Br}^{-}(\text{aq})$ . La constante d'équilibre associée à cette réaction est  $K_1 = 1,2 \times 10^{25}$ .

- 1.1. Donner l'expression du quotient de réaction initial. Calculer sa valeur.
- 1.2. Dans quel sens le système va-t-il évoluer ? Justifier la réponse.
- 1.3. La transformation est-elle forcée ou spontanée ?

### 2. La solution aqueuse de bromure de cuivre (II).

Dans un becher, on verse 100 mL d'une solution aqueuse de bromure de cuivre (II). Les concentrations des ions en solution sont :  $[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}] = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{Br}^{-}_{(\text{aq})}] = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Au sein de cette solution, on pourrait envisager une réaction entre les ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{Br}^{-}(\text{aq})$ . L'équation de cette réaction serait :  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Br}^{-}(\text{aq}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{aq})$ . La constante d'équilibre associée à cette réaction est  $K_2 = 8,3 \times 10^{-26}$ .

- 2.1. Calculer la valeur du quotient de réaction initial.
- 2.2. Quelle sera la valeur de ce quotient à l'équilibre ?
- 2.3. Justifier l'affirmation "la solution aqueuse de bromure de cuivre (II) est stable".

### 3. Électrolyse de la solution aqueuse de bromure de cuivre (II).

Pour conduire cette électrolyse, on réalise le montage représenté sur **L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**.

#### 3.1. Étude qualitative.

Sur le schéma du montage représenté sur **L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**, est indiqué le sens conventionnel du courant électrique imposé par le générateur.

- 3.1.1. Identifier l'anode et la cathode sur **L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**.
- 3.1.2. Écrire la demi équation de la réaction qui a lieu à l'anode.
- 3.1.3. Écrire la demi équation de la réaction qui a lieu à la cathode.

3.1.4. Écrire l'équation de la réaction d'électrolyse.

3.1.5. La transformation associée à la réaction d'électrolyse est-elle spontanée ou forcée? Aucune justification n'est demandée.

3.2. Étude quantitative.

L'électrolyse est effectuée pendant 1 heure avec un intensité constante  $I = 1,00 \text{ A}$ .

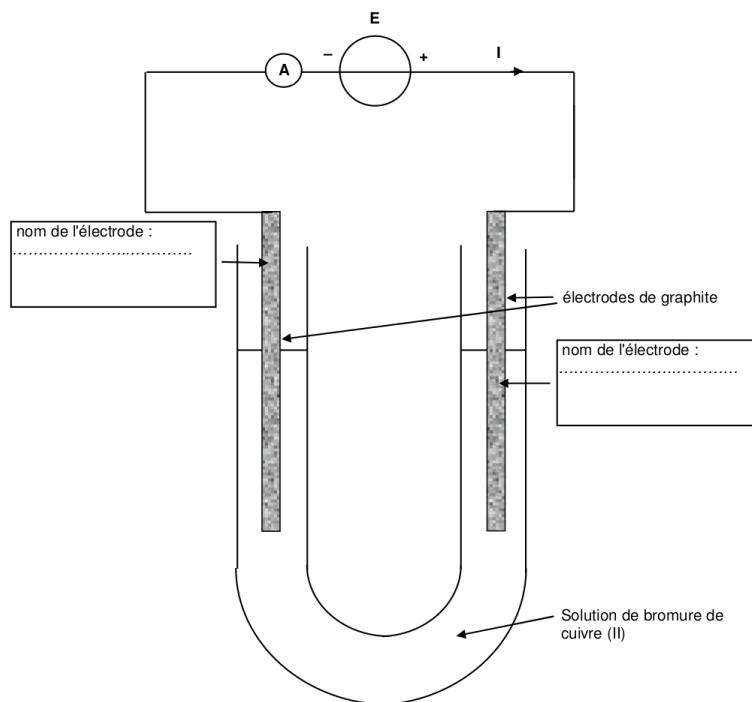
Calculer :

3.2.1. La quantité d'électricité  $Q$  qui a traversé la solution de bromure de cuivre (II).

3.2.2. La quantité de matière (en mol) d'électrons qui a été mise en jeu.

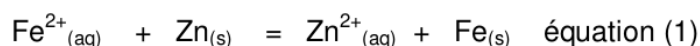
3.2.3. La quantité de matière (en mol) de cuivre qui s'est formée. On pourra s'aider d'un tableau d'évolution du système.

3.2.4. La masse de cuivre obtenue.



## 5. Session 2005 – USA

Certaines transformations chimiques peuvent mettre en jeu la réaction modélisée par l'équation (1) :



dont la constante d'équilibre associée est :  $K = 1,40 \times 10^{11}$ .

Pour étudier expérimentalement des transformations mettant en jeu les espèces chimiques  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Zn}_{(\text{s})}$ ,  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Fe}_{(\text{s})}$  on dispose :

- d'une solution aqueuse de sulfate de fer  $S_1$  contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  de concentration  $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- d'une solution aqueuse de sulfate de zinc  $S_2$  contenant des ions  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$  de concentration  $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Les données nécessaires à l'exploitation des expériences 1 et 2 sont rappelées ci-dessous :

- les expériences sont réalisées à une température de  $25^\circ\text{C}$  ;
- on se limite aux couples oxydant/réducteur suivants :  $(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})})$ ,  $(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})})$  ; et  $(\text{H}^{+}_{(\text{aq})} / \text{H}_2(\text{g}))$  ;
- masses molaires :  $M(\text{Fe}) = 55,6 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$  ;
- nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;
- charge élémentaire :  $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$ .

## A – EXPERIENCE 1 – TRANSFORMATION SPONTANEE

A l'instant  $t = 0$ , on mélange dans un grand bécher 100 mL de la solution  $S_1$ , 200 mL de la solution  $S_2$ , 5,56 g de fer et 6,54 g de zinc, puis on agite.

La transformation chimique de ce système peut être modélisée par l'équation (1).

- 1) Écrire les demi-équations électroniques qui conduisent à cette équation.
- 2) Déterminer les quantités de matière d'ions fer (II) et d'ions zinc (II) introduites initialement.
- 3) Le système chimique ainsi créé évolue spontanément. Une analyse du système permet d'obtenir des histogrammes qui donnent les concentrations en ions fer (II) et en ions zinc (II) pour différents états du système. Les trois histogrammes représentés sur les figures 1 à 3 (**annexe à rendre avec la copie**) correspondent chacun à un état du système lors de son évolution.
  - a) Calculer le quotient de réaction associé à l'équation (1) à l'état initial. Quel histogramme correspond à cet état ? Justifier.
  - b) Énoncer le critère d'évolution spontanée d'un système chimique. Prévoir dans quel sens évolue spontanément le système.
  - c) Calculer les quotients de réaction  $Q_{r, 1}$  et  $Q_{r, 3}$  correspondant aux états  $E_1$  et  $E_3$  (figures 1 et 3, **annexe**).
  - d) Les deux états  $E_1$  et  $E_3$  peuvent-ils correspondre à des états intermédiaires du système entre l'état initial et l'état final ? Justifier.
- 4) L'avancement de la transformation à l'état final est égal à  $1,00 \times 10^{-2}$  mol.
  - a) Compléter le tableau descriptif de l'évolution du système (**voir annexe**) et déterminer les quantités de matière à l'état final.
  - b) Compléter l'histogramme donnant les concentrations en ions fer (II) et en ions zinc (II) dans l'état final (figure 4 de l'**annexe**)

## B – EXPERIENCE 2 – L'ELECTROLYSE

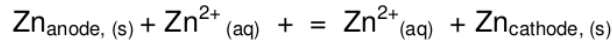
On réalise le montage représenté figure 5, en annexe. Le générateur de tension continue permet de faire circuler un courant électrique d'intensité  $I$ .

- 1) L'interrupteur est fermé. On observe alors sur l'électrode de fer la formation d'un dépôt métallique et un dégagement de dihydrogène.
  - a) Représenter le sens de circulation des porteurs de charges. On précisera leurs noms, dans la solution et dans les fils de connexion.
  - b) En vous aidant des couples donnés et des observations, écrire les demi-équations se produisant à l'électrode de fer. Cette électrode est-elle l'anode ou la cathode ? Justifier.
  - c) Quel est l'intérêt pratique de ce dépôt métallique sur l'électrode de fer ?
  - d) Comment évolue la masse de l'électrode de zinc ? Justifier votre réponse en écrivant la demi-équation qui se produit à l'électrode de zinc.

2) On suppose maintenant que seul le couple  $(Zn^{2+}_{(aq)} / Zn_{(s)})$  intervient au cours de l'électrolyse.

Le générateur délivre une intensité du courant  $I = 0,5 \text{ A}$  pendant  $\Delta t = 10 \text{ min}$ .

a) Montrer que l'équation correspondant au bilan de l'électrolyse peut s'écrire :



Cette électrolyse est dite "à anode soluble".

b) Calculer la quantité d'électricité  $Q$  échangée pendant 10 min.

En déduire la quantité de matière d'électrons échangée  $n_e$ .

c) Quelle relation existe-t-il entre la quantité de matière de zinc ayant disparu  $n_{Zn, \text{ disp}}$  et la quantité de matière  $n_e$  d'électrons qui a circulé ?

d) Calculer la variation de masse de l'électrode de zinc.

## ANNEXE

Figure 1

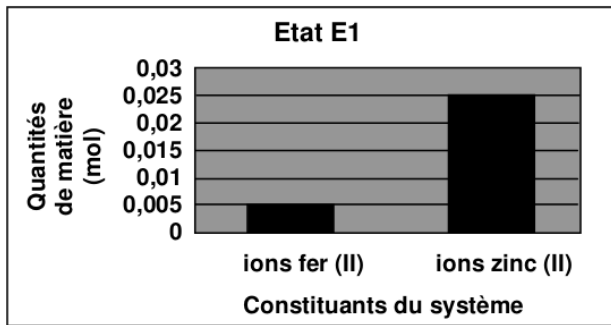


Figure 2

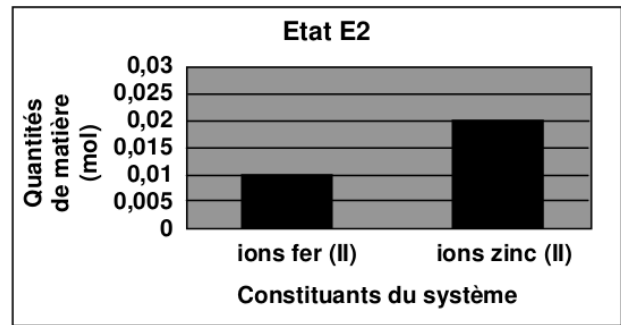


Figure 3

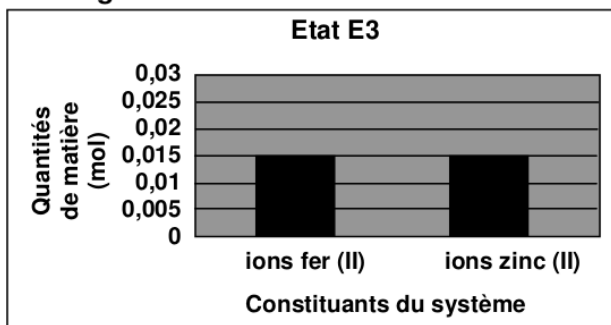
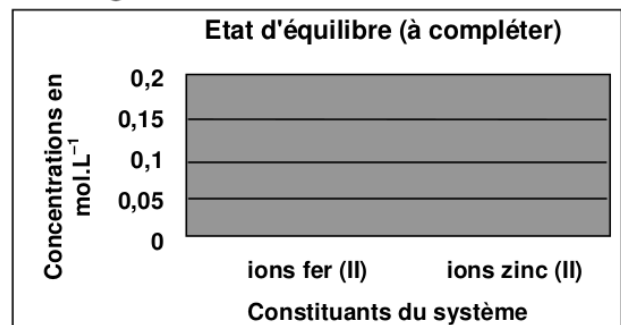


Figure 4



	Avancement (mol)	Équation de la réaction			
Etat Initial	$x = 0$				
Etat final	$x = x_f$				

Figure 5

